

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-063466

(43)Date of publication of application : 29.02.2000

(51)Int.Cl.

C08G 8/28
G03F 7/022
G03F 7/023

(21)Application number : 10-241129

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 12.08.1998

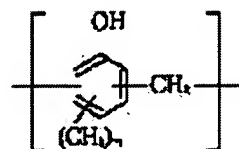
(72)Inventor : FURUHATA TOMOYOSHI
KATO HIDETO
OKAZAKI SATOSHI

(54) HIGH-MOLECULAR COMPOUND, RESIST MATERIAL, AND FORMATION OF PATTERN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a high-molecular compd. which gives a resist material having high homogeneity, sensitivity, and resolution and excellent in forming intricate pattern shapes and in heat resistance, adhesion to substrates, or the like, by substituting a part of the hydrogen atoms of hydroxyl groups of a novolak resin with 1,2-naphthoquinone diazidosulfonyl ester groups and with substd. carbonyl or substd. sulfonyl groups.

SOLUTION: A part of the hydrogen atoms of hydroxyl groups of a novolak resin having repeating units represented by formula I and a wt. average mol.wt. (in terms of polystyrene) of 1,000-30,000 are substd. by 1,2-naphthoquinone diazidosulfonyl ester groups and a part of the hydrogen atoms of the rest of hydroxyl groups are substd. by at least one kind of functional groups selected from among functional groups represented by formulas II, III, and IV. In formula I, (m) is an integer of 0-3. In formulas II, III, and IV, R is a 1-30C linear, branched, or cyclic alkyl, a 6-20C aryl, or a 7-20C aralkyl.



I



II



III



IV

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3365318

[Date of registration] 01.11.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the resist material and the pattern formation method containing the new high molecular compound which replaced a part of hydrogen atom of the hydroxyl group of a novolak resin with 1 and 2-naphthoquinonediazide sulfonyl ester machine and the substitution carbonyl group, or the substitution sulfonyl machine, and this.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, although novolak system resist material has been prepared as a principal component, in order that it may make two components of a novolak resin and a sensitization agent the resist material which was more excellent in the pattern configuration with high sensitivity and high resolution, and was excellent in thermal resistance, residual membrane nature, adhesion with a substrate, and storage stability, and suited the wavelength of the light source of various exposure machines, much devices are made from the field of a novolak resin, a sensitization agent, and a solvent.

[0003] The field of a novolak resin to an example If it mentions, each molecular weight component of the novolak resin to compound will influence a resist property greatly. For example, removed the molecular weight component (Mw 500-5,000) among each molecular weight component. The tandem-die novolak resin which consists of a low molecular weight constituent (Mw 150-500) and an amount component of macromolecules (Mw > 5,000) Sensitivity, The bird clapper is clarified at resolution and the resist which maintained heat-resistant balance (1446 T. Kajita et al: Proc.SPIE 161 (1991)).

[0004] Moreover, by the benzophenone system sensitization agent used conventionally, if an example is given from the field of a sensitization agent, when the light source of an exposure machine will change and go to i line from g line, since the permeability when considering as resist material becomes low, the proposal of using the sensitization agent of the fewer non-benzophenone system of absorption by i line has been made (a Nikkei micro device, the April, 1992 issue, 45 pages).

[0005] Furthermore, if it is left after filtering, for example with the filter of 0.2 micrometers of apertures, if an example is given from the field of a solvent and resist material will be prepared using cellosolves, such as ethylcellosolve acetate generally conventionally used as a solvent of resist material, visually, the particle which cannot be observed may generate. A thing 0.5 micrometers or more also has particle size, and if the particle generated in such a resist material makes an about 1-micrometer resist pattern form on a wafer using the resist material containing such a large particle, it will become the fall of the resolution by a particle remaining on a pattern, and the cause of aggravation of the yield at the time of integrated-circuit formation. For this reason, an alkali fusibility resin and 1 and 2-quinone diazide compound are dissolved in the solvent containing monochrome hydroxy-acid ester, for example, and planning mothball stability as a resist material is proposed (JP,3-22619,B).

[0006] However, in the remedy from the field of a novolak resin and a sensitization agent, in order to realize the performance of the resist material of high resolution more combining the above-mentioned technique, in the resist material manufacturing process, many additional processes were needed, and

there was disadvantage, such as leading to the cause of a cost rise. Moreover, also in the remedy from the field of a solvent, as long as 1 and 2-quinone diazide compound monomer is used as a sensitization agent into resist material as mentioned above, the preservation stability over the long period of time of resist material may fall by the deposit of the monomer after filtration. For this reason, a more effective remedy is desired.

[0007] this invention aims at offering the resist material and the pattern formation method containing the high molecular compound which gives the resist material which was made in view of the above-mentioned situation, was excellent in the pattern configuration with homogeneity, and high sensitivity and high resolution, and was excellent in thermal resistance, residual membrane nature, adhesion with a substrate, and storage stability, and this high molecular compound.

[0008]

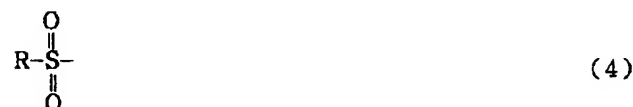
[A The means for solving a technical problem and the gestalt of implementation of invention] The high molecular compound which replaced a part of hydrogen atom of the hydroxyl group of a novolak resin with 1 and 2-naphthoquinonediazide sulfonyl ester machine, and replaced some hydrogen atoms of the remaining hydroxyl group with the substitution carbonyl group or the substitution sulfonyl machine as a result of inquiring wholeheartedly that this invention persons should offer the resist material containing the high molecular compound and this which have the performance which can attain the above-mentioned purpose sets to micro processing. The knowledge of giving the resist material which was excellent in the pattern configuration with homogeneity, and high sensitivity and high resolution, and was excellent in thermal resistance, residual membrane nature, adhesion with a substrate, and storage stability is carried out, and it came to make this invention.

[0009] That is, this invention offers the following high molecular compound, resist material, and the pattern formation method.

[0010] [Claim 1] High molecular compound which has the repeat unit shown with the following structure expression (1), and replaced a part of hydrogen atom of the hydroxyl group of the novolak resin whose polystyrene equivalent weight average molecular weight is 1,000-30,000 with 1 and 2-naphthoquinonediazide sulfonyl ester machine, and replaced some hydrogen atoms of the remaining hydroxyl group by one sort or two sorts or more of substituents among the functional groups shown by the following general formula (2), (3), or (4).

[0011]

[Formula 2]



(m shows the integer of 0-3 among a formula (1).) R shows the shape of a straight chain of carbon numbers 1-30, the letter of branching or an annular alkyl group, the aryl group of carbon numbers 6-20, or the aralkyl machine of carbon numbers 7-20 among a formula (2), (3), and (4).
 [0012] [Claim

2] High molecular compound according to claim 1 which replaced the hydrogen atom of the hydroxyl group of a novolak resin with 1 and 2-naphthoquinonediazide sulfonyl ester machine at a rate of 0.03-0.3 mols per hydrogen atom 1 atom, and replaced some hydrogen atoms of the remaining hydroxyl group by one sort or two sorts or more in the functional group shown the above-mentioned general formula (2), (3), or (4) at a rate of 0.01-0.8 mols per hydrogen atom 1 atom.

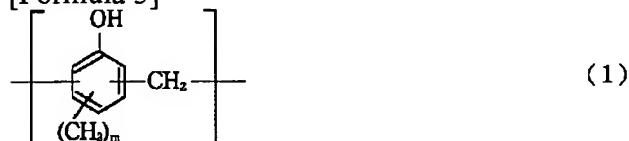
[0013] [Claim 3] Resist material characterized by containing a high molecular compound according to claim 1 or 2.

[0014] [Claim 4] The pattern formation method characterized by including the process which (ii) (i) ii Ranks second with the process which applies a resist material according to claim 3 on a substrate, and is exposed through a photo mask after heat-treatment by a high-energy line or an electron ray with a wavelength of 500nm or less, and the process developed using a developer after heat-treating if needed (iii).

[0015] If lessons is taken from this invention and it explains in more detail hereafter, it is the new high molecular compound of this invention. The polystyrene equivalent weight average molecular weight which replaced a part of hydrogen atom of the hydroxyl group of the novolak resin which has the repeat unit shown with the following structure expression (1) with 1 and 2-naphthoquinonediazide sulfonyl ester machine, and replaced some hydrogen atoms of the remaining hydroxyl group by one sort or two sorts or more in the functional group shown by the following general formula (2), (3), or (4) is the high molecular compound which are 1,000-30,000.

[0016]

[Formula 3]



(m shows the integer of 0-3 among a formula (1).) the inside of a formula (2), (3), and (4), and R -- carbon numbers 1-30 -- desirable -- 1-10 -- further -- desirable -- the shape of a straight chain of 1-5, the letter of branching or an annular alkyl group, and carbon numbers 6-20 -- desirable -- 6-12 -- further -- desirable -- the aryl group of 6-8, or carbon numbers 7-20 -- desirable -- 7-13 -- the aralkyl machine of 7-9 is shown still

[0017] here -- m -- 0-3 -- it is the integer of 1 or 2 preferably

[0018] Moreover, it is the shape of a straight chain of the carbon numbers 1-30 of R, the letter of branching, and an annular alkyl group. For example, the Kiesel machine, a cholesteryl machine, etc. are mentioned to a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl machine, n-butyl, an isobutyl machine, a tert-butyl, n-pentyl machine, a tert-butyl methyl group, n-hexyl machine, n-heptyl machine, n-octyl machine, n-decyl group, n-dodecyl, n-hexyl machine, a palmityl machine, n-stearyl machine, a cyclo propyl group, a cyclopentyl group, and cyclo. As an aryl group of carbon numbers 6-20, a phenyl group, a tolyl group, an ethyl phenyl group, a propyl phenyl group, a dimethylphenyl machine, a

methylethyl phenyl group, a naphthyl group, a furil machine, a biphenyl machine, etc. are mentioned. As an aralkyl machine of carbon numbers 7-20, a benzyl, a methyl benzyl, a propyl benzyl, a dimethyl benzyl, etc. are mentioned.

[0019] Moreover, in the high molecular compound of this invention, especially the substitutional rate of 1 and 2-naphthoquinonediazide sulfonyl ester machine has desirable 0.05-0.2 mols 0.03-0.3 mols per hydrogen atom 1 atom of the hydroxyl group of a novolak resin. If residual membrane nature is inferior, pattern formation becomes impossible as a resist material, there is a possibility that it may become impossible to use it and it exceeds 0.3 mols when the substitutional rate of 1 and 2-naphthoquinonediazide sulfonyl ester machine does not fulfill 0.03 mols, it will be hard to melt into a solvent, and there is a possibility that the preparation as a resist material may become impossible.

[0020] Especially the substitutional rate of the substitution carbonyl group shown by the general formula (2), (3), or (4) on the other hand or a substitution sulfonyl machine has desirable 0.02-0.6 mols 0.01-0.8 mols per hydrogen atom 1 atom of the hydroxyl group of a novolak resin. The portion exposed when the substitutional rate of a substitution carbonyl group or a substitution sulfonyl machine did not fulfill 0.01 mols, and it may be inferior to the definition of a resist and adhesion with a substrate and exceeded 0.8 mols cannot melt into a developer easily, and there is a possibility that formation of a pattern may become impossible.

[0021] the high molecular compound of this invention -- polystyrene equivalent weight average molecular weight -- 1,000-30,000 -- it is necessary to be 3,000-20,000 preferably If polystyrene equivalent weight average molecular weight does not fulfill 1,000, the residual membrane nature after development and thermal resistance are inferior, and when 30,000 is exceeded, the resolution of a resist and sensitivity will be inferior.

[0022] It can obtain by carrying out the dehydrochlorination reaction of the substitution carbonyl chloride shown as the manufacture method of the high molecular compound of this invention by novolak-resin [which is shown by the formula (1)], 1, and 2-naphthoquinonediazide sulfonyl chloride and the following general formula (5), (6), or (7).

[0023]

[Formula 4]



(R shows the shape of a straight chain of carbon numbers 1-30, the letter of branching or an annular alkyl group, the aryl group of carbon numbers 6-20, or the aralkyl machine of carbon numbers 7-20 among a formula.) X shows halogen atoms, such as chlorine, a bromine, and iodine.

[0024] Here, as a novolak resin of a formula (1), aldehydes, such as formaldehyde, can be used for phenols, such as p-cresol and m-cresol, as a raw material, and the novolak resin of the weight average molecular weight 1,000-30,000 obtained by carrying out a polycondensation to the bottom of existence of polycondensation catalysts, such as oxalic acid, can be used.

[0025] Moreover, although **** selection of the reaction condition in the case of making 1 and 2-naphthoquinonediazide sulfonyl chloride and substitution carbonyl chloride, or substitution sulfonyl chloride react to this novolak resin is carried out, the method of making it react at 5-50 degrees C for about 1 to 5 hours is employable as the bottom of existence of solvents, such as 1, 4-dioxane, tetrahydrofuran, N,N-dimethylformamide, N, and N-dimethylacetamide, an acetone, a methyl ethyl

ketone, and a methyl isobutyl ketone.

[0026] The high molecular compound of this invention is effective as a base resin of resist material, and this invention offers the resist material which used this high molecular compound as the base resin, and melted it to the solvent.

[0027] As a solvent, it has sufficient solubility to the resist material of this invention, and if it is the solvent which gives good paint film nature, it can be especially used without a limit. For example, a methyl cellosolve, ethylcellosolve, methyl-cellosolve acetate, Cellosolve system solvents, such as ethylcellosolve acetate, a propylene glycol monomethyl ether, The propylene-glycol monobutyl ether, propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, Propylene-glycol system solvents, such as a propylene-glycol wood ether and propylene-glycol monoethyl ether acetate, Butyl acetate, amyl acetate, a methyl lactate, an ethyl lactate, 3-methoxy propionic acid, Ester system solvents, such as a 3-ethoxy ethyl propionate, a hexanol, Ketone system solvents, such as alcoholic system solvents, such as diacetone alcohol, a cyclohexanone, and a methyl amyl ketone, High polar solvents, such as ether system solvents, such as a methylphenyl ether and a diethylene-glycol wood ether, N.N-dimethylformamide, and N-methyl pyrrolidone, or these mixed solvents are mentioned.

[0028] Especially the amount of the solvent used has a 1 to 15 times as many 1 to 20 times as more desirable range as this to the total amount of a solid content (novolak resin of this invention) at a weight ratio.

[0029] Furthermore, into the resist material of this invention, you may add a small amount of color as an additive, a pigment, and a surfactant if needed.

[0030] in order to form a pattern using the resist material of this invention, it can carry out by adopting well-known lithography technology, for example, thickness is set to 0.5-2.0 micrometers by technique, such as spin coating, on substrates, such as a silicon wafer, -- as -- applying -- this -- a hot plate top -- 60-150 degrees C -- 80-120 degrees C is preferably prebaked for 1 - 5 minutes for 1 - 10 minutes Subsequently, the mask for forming the target pattern is held up on the above-mentioned resist film, and after irradiating a high-energy line or an electron ray with a wavelength of 500nm or less light exposure 1 - about two 200 mJ/cm so that it may become about two 10 - 100 mJ/cm preferably, postexposure BEKU (PEB) of it is preferably carried out for 1 - 3 minutes 80-120 degrees C for 1 - 5 minutes 60-150 degrees C on a hot plate if needed. Furthermore, the target pattern is formed on a substrate 0.1 to 5% by developing negatives for 0.5 - 2 minutes preferably for 0.1 - 3 minutes using the developer of alkaline-water solutions, such as tetramethylammonium hydroxide (TMAH), by conventional methods, such as the immersing (dip) method, the paddle (puddle) method, and the spray (spray) method, 2 to 3%. In addition, especially this invention material is the the best for detailed patterning by 300-500nm optical irradiation also in a high-energy line. Moreover, the target pattern may be unable to be obtained when separating from the upper limit and minimum of the above-mentioned range.

[0031] In addition, the resist material of this invention is mainly effectively used as a positive-resist material.

[0032]

[Effect of the Invention] The high molecular compound of this invention is effective as a base resin of resist material, and the resist material containing the high molecular compound of this invention is excellent in a pattern configuration in micro processing with homogeneity, and high sensitivity and high resolution, and excellent in thermal resistance, residual membrane nature, adhesion with a substrate, and storage stability.

[0033]

[Example] Although a synthetic example, and an example and the example of comparison are shown and this invention is explained concretely hereafter, this invention is not restricted to the following example.

[0034] 0.30g (2.40x10 to 3 mol) of oxalic acid 2 hydrates which are 64.9g [of p-cresol] (0.6 mols) and m-cresol 43.3g (0.4 mols), 48.7g (0.52 mols) of 37-% of the weight formaldehyde solution, and a polycondensation catalyst was taught to 3 mouth flask equipped with the [synthetic example 1] agitator, the capacitor, and the thermometer, the flask was dipped in the oil bath, inside ** was held at 100

degrees C, and the polycondensation be performed for 1 hour After adding 500ml MIBK (methyl isobutyl ketone) after the reaction end and agitating for 30 minutes, the water layer was separated, it rinsed 5 times with 300ml pure water, the product extracted by the MIBK layer was separated, the evaporator performed the 150-degree C reduced pressure strip by 4mmHg(s), and novolak-resin A (87g) was obtained.

[0035] Novolak resins B, C, D, and E were compounded like the example 1 of the [synthetic example 2-5] composition. The mole ratio, the formalin / cresol ratio, and weight average molecular weight (Mw) of m-cresol / p-cresol at the time of compounding the above-mentioned novolak-resin A-E are shown in Table 1.

[0036]

[Table 1]

合成例	原料ノボラック	m-クレゾール/ p-クレゾール比 (モル比)	F/C (ホルマリン/ クレゾール) 比 (モル比)	Mw
1	A	40/60	0.52	3,000
2	B	30/70	0.59	6,200
3	C	80/20	0.85	25,000
4	D	50/50	0.81	40,000
5	E	50/50	0.48	800

[0037] In addition, measurement of Mw was performed using the GPC column (G-2000H6.2 G-3000H6.1 ** [G-4000H6.1]) by TOSOH CORP. at flow rate 1.5ml/min., the elution solvent THF, and the column temperature of 40 degrees C.

[0038] [The synthetic example 6]

novolak-resin A obtained in the synthetic example 1 in 3 mouth flask which equipped with the agitator, the dropping funnel, the capacitor, and the thermometer under synthetic shading of the novolak resin replaced with 1 and 2-naphthoquinonediazide sulfonyl ester machine and the phenylacetyl machine --g [120] (one mol), 1, and 2-naphthoquinonediazide sulfonyl chloride 13.4g (0.05 mols), phenylacetyl chloride 46.4g (0.3 mols), and acetone 400g are taught, and it was made to dissolve, agitating for 1 hour It dipped in the water bath which adjusted the flask to 25 degrees C, and triethylamine 37.2g (0.37 mols) was dropped so that inside ** might not exceed 30 degrees C. Make it ripe after that for 1 hour, pour in into 5,000ml of 0.1-N hydrochloric-acid water, filter a sludge, and it was made to dissolve in a 800 moreg methyl isobutyl ketone, and after rinsing and separating liquids, 167g of novolak resins A-1 which performed the reduced pressure strip at 40 degrees C, and replaced the hydrogen atom of the hydroxyl group of novolak-resin A with 1 and 2-naphthoquinonediazide sulfonyl ester machine (5% of substitutional rates) and the phenylacetyl machine (30% of substitutional rates) was obtained.

[0039] [The synthetic example 7]

novolak-resin B obtained in the synthetic example 2 in 3 mouth flask which equipped with the agitator, the dropping funnel, the capacitor, and the thermometer under synthetic shading of the novolak resin replaced with 1 and 2-naphthoquinonediazide sulfonyl ester machine and the valeryl machine --g [120] (one mol), 1, and 2-naphthoquinonediazide sulfonyl chloride 40.3g (0.15 mols), valeryl chloride 18.1g (0.15 mols), and acetone 400g are taught, and it was made to dissolve, agitating for 1 hour It dipped in the water bath which adjusted the flask to 25 degrees C, and triethylamine 31.9g (0.32 mols) was dropped so that inside ** might not exceed 30 degrees C. Make it ripe after that for 1 hour, pour in into 5,000ml of 0.1-N hydrochloric-acid water, filter a sludge, and it was made to dissolve in a 800 moreg methyl isobutyl ketone, and after rinsing and separating liquids, 167g of novolak resins B-1 which performed the reduced pressure strip at 40 degrees C, and replaced the hydrogen atom of the hydroxyl group of novolak-resin B with 1 and 2-naphthoquinonediazide sulfonyl ester machine (15% of

substitutional rates) and the valeryl machine (15% of substitutional rates) was obtained.

[0040] [The synthetic example 8]

It was made to dissolve, teaching novolak-resin C [which was obtained in the synthetic example 3]g [120] (one mol) and 1, and 2-naphthoquinonediazide sulfonyl chloride 67.2g (0.25 mols), acetyl chloride 3.9g (0.05 mols), and acetone 400g to 3 mouth flask equipped with the agitator, the dropping funnel, the capacitor, and the thermometer, and agitating for 1 hour under synthetic shading of the novolak resin replaced by 1 and 2-naphthoquinonediazide sulfonyl ester machine and the acetyl group. It dipped in the water bath which adjusted the flask to 25 degrees C, and triethylamine 31.9g (0.32 mols) was dropped so that inside ** might not exceed 30 degrees C. Make it ripe after that for 1 hour, pour in into 5,000ml of 0.1-N hydrochloric-acid water, filter a sludge, and it was made to dissolve in a 800 moreg methyl isobutyl ketone, and after rinsing and separating liquids, 180g of novolak resins C-1 which performed the reduced pressure strip at 40 degrees C, and replaced the hydrogen atom of the hydroxyl group of novolak-resin C by 1 and 2-naphthoquinonediazide sulfonyl ester machine (25% of substitutional rates) and the acetyl group (5% of substitutional rates) was obtained.

[0041] [The synthetic example 9]

novolak-resin B obtained in the synthetic example 2 in 3 mouth flask which equipped with the agitator, the dropping funnel, the capacitor, and the thermometer under synthetic shading of the novolak resin replaced by 1 and 2-naphthoquinonediazide sulfonyl ester machine and the benzoyl --g [120] (one mol), 1, and 2-naphthoquinonediazide sulfonyl chloride 21.5g (0.08 mols), benzoyl chloride 7.0g (0.05 mols), and acetone 400g are taught, and it was made to dissolve, agitating for 1 hour It dipped in the water bath which adjusted the flask to 25 degrees C, and triethylamine 13.8g (0.14 mols) was dropped so that inside ** might not exceed 30 degrees C. Make it ripe after that for 1 hour, pour in into 5,000ml of 0.1-N hydrochloric-acid water, filter a sludge, and it was made to dissolve in a 800 moreg methyl isobutyl ketone, and after rinsing and separating liquids, 143g of novolak resins B-2 which performed the reduced pressure strip at 40 degrees C, and replaced the hydrogen atom of the hydroxyl group of novolak-resin B by 1 and 2-naphthoquinonediazide sulfonyl ester machine (8% of substitutional rates) and the benzoyl (5% of substitutional rates) was obtained.

[0042] [The synthetic example 10]

Novolak-resin A120g obtained in the synthetic example 1 in 3 mouth flask which equipped with the agitator, the dropping funnel, the capacitor, and the thermometer under synthetic shading of the novolak resin replaced by 1 and 2-naphthoquinonediazide sulfonyl ester machine and p-tosyl group (one mol), 1 and 2-naphthoquinonediazide sulfonyl chloride 26.9g (0.10 mols), p-tosyl chloride 19.1g (0.10 mols), and acetone 400g are taught, and it was made to dissolve, agitating for 1 hour. It dipped in the water bath which adjusted the flask to 25 degrees C, and triethylamine 21.2g (0.21 mols) was dropped so that inside ** might not exceed 30 degrees C. It is made to ripe after that for 1 hour, and pours in into 5,000ml of 0.1-N hydrochloric-acid water. Filter a sludge and it was made to dissolve in a 800 moreg methyl isobutyl ketone, and after rinsing and separating liquids, 158g of novolak resins A-2 which performed the reduced pressure strip at 40 degrees C, and replaced the hydrogen atom of the hydroxyl group of novolak-resin A by 1 and 2-naphthoquinonediazide sulfonyl ester machine (10% of substitutional rates) and p-tosyl group (10% of substitutional rates) was obtained.

[0043] Novolak-resin D120g obtained in the synthetic example 4 in 3 mouth flask which equipped with the agitator, the dropping funnel, the capacitor, and the thermometer under synthetic shading of the novolak resin replaced by the example 11 of [synthetic example 11]-comparison, 2-naphthoquinonediazide sulfonyl ester machine, and the acetyl group (one mol), 1 and 2-naphthoquinonediazide sulfonyl chloride 26.9g (0.1 mols), acetyl chloride 1.6g (0.02 mols), and acetone 400g are taught, and it was made to dissolve, agitating for 1 hour. It dipped in the water bath which adjusted the flask to 25 degrees C, and triethylamine 12.7g (0.13 mols) was dropped so that inside ** might not exceed 30 degrees C. Make it ripe after that for 1 hour, pour in into 5,000ml of 0.1-N hydrochloric-acid water, filter a sludge, and it was made to dissolve in a 800 moreg methyl isobutyl ketone, and after rinsing and separating liquids, 144g of novolak resins D-1 which performed the reduced pressure strip at 40 degrees C, and replaced the hydrogen atom of the hydroxyl group of

novolak-resin D by the 1,2-naphthoquinone SURUJIAJIDOH nil ester machine (10% of substitutional rates) and the acetyl group (2% of substitutional rates) was obtained.

[0044] Novolak-resin E120g obtained in the synthetic example 5 in 3 mouth flask which equipped with the agitator, the dropping funnel, the capacitor, and the thermometer under synthetic shading of the novolak resin replaced with the example 21 of [synthetic example 12]-comparison, 2-naphthoquinonediazide sulfonyl ester machine, and the phenylacetyl machine (one mol), 1 and 2-naphthoquinonediazide sulfonyl chloride 53.7g (0.2 mols), phenylacetyl chloride 92.8g (0.6 mols), and acetone 400g are taught, and it was made to dissolve, agitating for 1 hour. It dipped in the water bath which adjusted the flask to 25 degrees C, and triethylamine 85.0g (0.84 mols) was dropped so that inside ** might not exceed 30 degrees C. Make it ripe after that for 1 hour, pour in into 5,000ml of 0.1-N hydrochloric-acid water, filter a sludge, and it was made to dissolve in a 800 moreg methyl isobutyl ketone, and after rinsing and separating liquids, 237g of novolak resins E-1 which performed the reduced pressure strip at 40 degrees C, and replaced the hydrogen atom of the hydroxyl group of novolak-resin E with 1 and 2-naphthoquinonediazide sulfonyl ester machine (20% of substitutional rates) and the phenylacetyl machine (60% of substitutional rates) was obtained.

[0045] It was made to dissolve, teaching novolak-resin C [which was obtained in the synthetic example 3] g [120] (one mol) and 1, and 2-naphthoquinonediazide sulfonyl chloride 26.9g (0.1 mols), and acetone 400g to 3 mouth flask equipped with the agitator, the dropping funnel, the capacitor, and the thermometer, and agitating for 1 hour under synthetic shading of the novolak resin replaced only with the example 31 of [synthetic example 13]-comparison, and 2-naphthoquinonediazide sulfonyl ester machine. It dipped in the water bath which adjusted the flask to 25 degrees C, and triethylamine 10.6g (0.11 mols) was dropped so that inside ** might not exceed 30 degrees C. Make it ripe after that for 1 hour, pour in into 5,000ml of 0.1-N hydrochloric-acid water, filter a sludge, and it was made to dissolve in a 800 moreg methyl isobutyl ketone, and after rinsing and separating liquids, 143g of novolak resins C-2 which performed the reduced pressure strip at 40 degrees C, and replaced the hydrogen atom of the hydroxyl group of novolak-resin C with the 1,2-naphthoquinone sulfonyl ester machine (10% of substitutional rates) was obtained.

[0046] The result which compounded the novolak resin replaced with the [synthetic example 6] carbonyl [1 of - [synthetic example 13] and 2-naphthoquinonediazide sulfonyl ester (NQD) machine and substitution] (SC) machine is shown in Table 2. [0047]

[Table 2]

合成例	生成物 (ノボラック樹脂)	原料ノボラック	NQD置換率 (mol %)	SC置換率 (mol %)
6	A-1	A	5	30
7	B-1	B	15	15
8	C-1	C	25	5
9	B-2	B	8	5
10	A-2	A	10	10
11	D-1	D	10	2
12	E-1	E	20	60
13	C-2	C	10	0

[0048] After dissolving 50g of the [example 1] novolak resin A-1 in propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 100g and surfactant FC-430 (tradename, Sumitomo 3M make) 0.125g, it filtered in the membrane filter of a 0.2-micrometer aperture, and the solution of the material of this invention was

prepared.

[0049] Next, on the 6 inch raise in basic wages silicon wafer, the spinner was used, this was applied, it prebaked in 100 degrees C / 120 seconds on the hot plate, the resist film with a thickness of 3.0 micrometers was formed, and it exposed using i line stepper (NIKON NSR- 1755i7, NA= 0.5), and evaluation of a pattern was performed, after carrying out a pure water rinse, development and. In addition, pattern evaluation observed the 10-micrometer line & space in Hitachi SEM, and judged the definition by the existence of the perpendicularity of a pattern side attachment wall, and the resist residue (scum) of a space portion. Moreover, the 1.5-micrometer line & space was observed and the adhesion to a substrate was judged by the existence of the flow of a pattern.

[0050] Like examples 2-5 and the [examples 1-3 of comparison] example 1, the definition and the 1.5-micrometer line & space were observed using the novolak resin of the above-mentioned synthetic examples 6-13 by the existence of the perpendicularity of a pattern side attachment wall, and the resist residue (scum) of a space portion, and the existence of the flow of a pattern estimated the adhesion to a substrate. This result is shown in Table 3.

[0051]

[Table 3]

	生成物 (ノボラック 樹脂)	パターン側壁の垂直性、 解像性	基板との密着性
実施例 1	A-1	垂直でスカム無し	パターン流れ無し
実施例 2	B-1	垂直でスカム無し	パターン流れ無し
実施例 3	C-1	垂直でスカム無し	パターン流れ無し
実施例 4	B-2	垂直でスカム無し	パターン流れ無し
実施例 5	A-2	垂直でスカム無し	パターン流れ無し
比較例 1	D-1	順テーバーでスカム有り	パターン流れ無し
比較例 2	E-1	パターンの膜減り大	パターン流れ有り
比較例 3	C-2	垂直でスカム無し	部分的にパターン流れ有り

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The high molecular compound which has the repeat unit shown with the following structure expression (1), and replaced a part of hydrogen atom of the hydroxyl group of the novolak resin whose polystyrene equivalent weight average molecular weight is 1,000-30,000 with 1 and 2-naphthoquinonediazide sulfonyl ester machine, and replaced some hydrogen atoms of the remaining hydroxyl group by one sort or two sorts or more of substituents among the functional groups shown by the following general formula (2), (3), or (4).

[Formula 1]



(m shows the integer of 0-3 among a formula (1).) R shows the shape of a straight chain of carbon numbers 1-30, the letter of branching or an annular alkyl group, the aryl group of carbon numbers 6-20, or the aralkyl machine of carbon numbers 7-20 among a formula (2), (3), and (4).

[Claim 2] The high molecular compound according to claim 1 which replaced the hydrogen atom of the hydroxyl group of a novolak resin with 1 and 2-naphthoquinonediazide sulfonyl ester machine at a rate of 0.03-0.3 mols per hydrogen atom 1 atom, and replaced some hydrogen atoms of the remaining hydroxyl group by one sort or two sorts or more in the functional group shown the above-mentioned general formula (2), (3), or (4) at a rate of 0.01-0.8 mols per hydrogen atom 1 atom.

[Claim 3] Resist material characterized by containing a high molecular compound according to claim 1 or 2.

[Claim 4] (i) The pattern formation method characterized by including the process which applies a resist material according to claim 3 on a substrate, the process which it (ii) Ranks second and is exposed through a photo mask after heat-treatment by a high-energy line or an electron ray with a wavelength of

500nm or less, and the process developed using a developer after heat-treating if needed (iii).

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-63466

(P2000-63466A)

(43) 公開日 平成12年2月29日 (2000.2.29)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	チーコード [*] (参考)
C 0 8 G 8/28		C 0 8 G 8/28	Z 2 H 0 2 5
G 0 3 F 7/022	5 0 1	G 0 3 F 7/022	5 0 1 4 J 0 3 3
7/023	5 1 1	7/023	5 1 1

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-241129

(22) 出願日 平成10年8月12日 (1998.8.12)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 岸▲旗▼ 智欣

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料

技術研究所内

(72) 発明者 加藤 英人

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料

技術研究所内

(74) 代理人 100079304

弁理士 小島 隆男 (外1名)

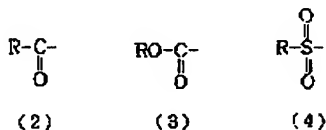
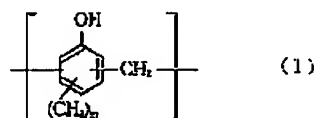
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子化合物、レジスト材料及びパターン形成方法

(57) 【要約】

【解決手段】 式(1)で示される繰り返し単位を有し、ポリスチレン換算重量平均分子量が1,000～30,000であるノボラック樹脂の水酸基の水素原子の一部を1,2-ナフトキノンジアシドスルホンルエステル基で置換し、かつ、残りの水酸基の一部の水素原子を式(2)、(3)又は(4)で示される官能基のうち1種又は2種以上の置換基で置換した高分子化合物。

【化1】



(mは0～3の整数を示す。Rは炭素数1～30のアル

キル基、炭素数6～20のアリール基又は炭素数7～20のアラルキル基を示す。)

【効果】 本発明の高分子化合物はレジスト材料のベース樹脂として有効であり、本発明の高分子化合物を含むレジスト材料は微細加工において均一性、高感度・高解像度でパターン形状に優れ、耐熱性、残膜性、基版との密着性、貯蔵安定性に優れたものである。

(2)

特開2000-63466

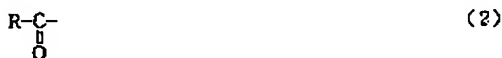
1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記構造式(1)で示される繰り返し単位を有し、ポリスチレン換算重畳平均分子量が1,000～30,000であるノボラック樹脂の水酸基の水素原子の一部を1,2-ナフトキノンジアジドスルホンルエステル基で置換し、かつ、残りの水酸基の一部の水素原子を下記一般式(2)、(3)又は(4)で示される官能基のうち1種又は2種以上の置換基で置換した高分子化合物。

【化1】



(式(1)中、mは0～3の整数を示す。式(2)、(3)及び(4)中、Rは炭素数1～30の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6～20のアリール基又は炭素数7～20のアラルキル基を示す。)

【請求項2】 ノボラック樹脂の水酸基の水素原子を水素原子1原子当り0.03～0.3モルの割合で1,2-ナフトキノンジアジドスルホンルエステル基で置換し、かつ、残りの水酸基の一部の水素原子を水素原子1原子当り0.01～0.8モルの割合で上記一般式

(2)、(3)又は(4)で示される官能基のうち1種又は2種以上で置換した請求項1記載の高分子化合物。

【請求項3】 請求項1又は2記載の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

【請求項4】 (i)請求項3記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、(ii)次いで加熱処理後、フォトリソマスクを介して波長500nm以下の高エネルギー線又は電子線で露光する工程と、(iii)必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ノボラック樹脂の水酸基の水素原子の一部を1,2-ナフトキノンジアジドスルホンルエステル基及び置換カルボニル基又は置換スルホンル基で置換した新規高分子化合物、これを含む

レジスト材料及びパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、ノボラック系レジスト材料はノボラック樹脂と感光剤の2成分を主成分として調製されてきたが、より高感度・高解像度でパターン形状に優れ、耐熱性、残膜性、基板との密着性、貯蔵安定性に優れ、かつ各種露光機の光源の波長にあったレジスト材料とするため、ノボラック樹脂、感光剤及び溶剤の面から数々の工夫がなされている。

【0003】ノボラック樹脂の面から一例を挙げれば、合成するノボラック樹脂の各分子量成分がレジスト特性に大きく影響し、例えば各分子量成分のうち、分子量成分(Mw500～5,000)を取り除いた、低分子量成分(Mw150～500)と高分子量成分(Mw>5,000)からなるタンデム型ノボラック樹脂が感度、解像度、耐熱性のバランスのとれたレジストになることが明らかにされている(T. Kajita et al: Proc. SPIE 1446, 161(1991))。

【0004】また、感光剤の面から一例を挙げれば、露光機がg線からi線に変化して行く場合には、従来用いられてきたベンゾフェノン系感光剤ではレジスト材料としたときの透過率が低くなるため、i線での吸収のより少ない非ベンゾフェノン系の感光剤を用いる等の提案がなされてきた(日経マイクロデバイス、1992年4月号、45頁)。

【0005】更に、溶剤の面から一例を挙げれば、従来一般にレジスト材料の溶剤として用いられているエチルセロソルブアセテート等のセロソルブ類を用いてレジスト材料を調製すると、例えば孔径0.2μmのフィルターで濾過した後でも放置すると目視では観察し得ない微粒子が生成する場合がある。このようなレジスト材料中で発生する微粒子は、粒径が0.5μm以上のものもあり、このような大きい微粒子を含有するレジスト材料を用いて1μm程度のレジストパターンをウェハー上に形成させると、微粒子がパターン上に残ることによる解像度の低下や、集積回路形成時の歩留まりの悪化の原因となる。このため、例えばアルカリ可溶性樹脂と1,2-キノンジアジド化合物をモノオキシカルボン酸エステル類を含有する溶剤に溶解させ、レジスト材料としての長期保存安定性を図ることが提案されている(特公平3-22619号公報)。

【0006】しかしながら、ノボラック樹脂及び感光剤の面からの改善策では、上記の手法を組み合わせより高解像度のレジスト材料の性能を衰減するためには、レジスト材料製造工程において多くの追加工程が必要となり、コストアップの原因につながる等の不利があった。また、溶剤の面からの改善策においても、上記の様にレジスト材料中に1,2-キノンジアジド化合物をノマー

(3)

特開2000-63466

3

を感光剤として用いる限り、透過後のモノマーの析出によってレジスト材料の長期にわたる保存安定性が低下する場合がある。このため、より有効な改善策が望まれている。

【0007】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、均一性、高感度・高解像度でパターン形状に優れ、耐熱性、残膜性、基板との密着性、貯蔵安定性に優れたレジスト材料を与える高分子化合物、該高分子化合物を含むレジスト材料及びパターン形成方法を提供することを目的とする。

【0008】

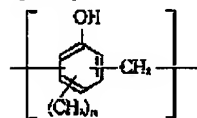
【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者らは、上記目的を達成し得る性能を有する高分子化合物及びこれを含むレジスト材料を提供すべく鋭意研究を行った結果、ノボラック樹脂の水酸基の水素原子の一部を1, 2-ナフトキノンジアジドスルホンルエステル基で置換し、かつ残りの水酸基の一部の水素原子を置換カルボニル基又は置換スルホンル基で置換した高分子化合物が、微細加工において均一性、高感度・高解像度でパターン形状に優れ、耐熱性、残膜性、基板との密着性、貯蔵安定性に優れたレジスト材料を与えることを知見し、本発明をなすに至った。

【0009】即ち、本発明は、下記高分子化合物、レジスト材料及びパターン形成方法を提供する。

【0010】【請求項1】 下記構造式(1)で示される繰り返し単位を有し、ポリスチレン換算重畳平均分子量が1,000~30,000であるノボラック樹脂の水酸基の水素原子の一部を1, 2-ナフトキノンジアジドスルホンルエステル基で置換し、かつ、残りの水酸基の一部の水素原子を下記一般式(2)、(3)又は(4)で示される官能基のうち1種又は2種以上の置換基で置換した高分子化合物。

【0011】

【化2】



(2)



(3)



(4)

(式(1)中、mは0~3の整数を示す。式(2)、

4

(3)及び(4)中、Rは炭素数1~30の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6~20のアリール基又は炭素数7~20のアラルキル基を示す。)

【0012】【請求項2】 ノボラック樹脂の水酸基の水素原子を水素原子1原子当り0.03~0.3モルの割合で1, 2-ナフトキノンジアジドスルホンルエステル基で置換し、かつ、残りの水酸基の一部の水素原子を水素原子1原子当り0.01~0.8モルの割合で上記一般式(2)、(3)又は(4)で示される官能基のうち1種又は2種以上で置換した請求項1記載の高分子化合物。

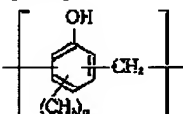
【0013】【請求項3】 請求項1又は2記載の高分子化合物を含有することを特徴とするレジスト材料。

【0014】【請求項4】 (i) 請求項3記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、(ii) 次いで加熱処理後、フォトマスクを介して波長500nm以下の高エネルギー線又は電子線で露光する工程と、(iii) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【0015】以下、本発明につき更に詳しく説明すると、本発明の新規高分子化合物は、下記構造式(1)で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂の水酸基の水素原子の一部を1, 2-ナフトキノンジアジドスルホンルエステル基で置換し、かつ残りの水酸基の一部の水素原子を下記一般式(2)、(3)又は(4)で示される官能基のうち1種又は2種以上で置換したポリスチレン換算重畳平均分子量が1,000~30,000である高分子化合物である。

【0016】

【化3】



(2)



(3)



(4)

(式(1)中、mは0~3の整数を示す。式(2)、(3)及び(4)中、Rは炭素数1~30、好ましくは1~10、更に好ましくは1~5の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6~20、好ましくは6~12、更に好ましくは6~8のアリール基又は炭素数7~

(4)

特開2000-63466

6

20. 好ましくは7～13、更に好ましくは7～9のアラルキル基を示す。)

【0017】ここで、mは0～3、好ましくは1又は2の整数である。

【0018】また、Rの炭素数1～30の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、tert-ペンチルメチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ドデシル基、n-ヘキシル基、パルミチル基、n-ステアシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、コレステリル基等が挙げられる。炭素数6～20のアリール基としては、フェニル基、トリル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ジメチルフェニル基、メチルエチルフェニル基、ナフチル基、フリル基、ビフェニル基等が挙げられる。炭素数7～20のアラルキル基としては、ベンジル基、メチルベンジル基、プロピルベンジル基、ジメチルベンジル基等が挙げられる。

【0019】また、本発明の高分子化合物において、1、2-ナフトキノンジアドスルホンルエステル基の置換率は、ノボラック樹脂の水酸基の水素原子1原子当たり0.03～0.3モル、特に0.05～0.2モルが好ましい。1、2-ナフトキノンジアドスルホンルエステル基の置換率が0.03モルに満たない場合は、残膜性が劣り、レジスト材料としてはパターン形成不可能となり、使用できなくなるおそれがあり、0.3モルを超えると溶媒に溶けにくく、レジスト材料としての調合ができなくなるおそれがある。

【0020】一方、一般式(2)、(3)又は(4)で示される置換カルボニル基又は置換スルホンル基の置換率は、ノボラック樹脂の水酸基の水素原子1原子当たり0.01～0.8モル、特に0.02～0.6モルが好ましい。置換カルボニル基又は置換スルホンル基の置換率が0.01モルに満たない場合は、レジストの解像性、基板との密着性に劣る場合があり、0.8モルを超えると露光した部分が現像液に溶けにくく、パターンの形成が不可能となるおそれがある。

【0021】本発明の高分子化合物は、ポリスチレン換算重量平均分子量が1,000～30,000、好ましくは3,000～20,000である必要がある。ポリスチレン換算重量平均分子量が1,000に満たないと現像後の残膜性、耐熱性が劣り、30,000を超えるとレジストの解像度、感度が劣ることになる。

【0022】本発明の高分子化合物の製造方法としては、式(1)で示されるノボラック樹脂、1、2-ナフトキノンジアドスルホンルクロリド及び下記一般式(5)、(6)又は(7)で示される置換カルボニルクロリドを脱塩化水素反応させることにより得ることができる。

【0023】

【化4】



(式中、Rは炭素数1～30の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6～20のアリール基又は炭素数7～20のアラルキル基を示す。Xは塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子を示す。)

【0024】ここで、式(1)のノボラック樹脂としては、原料としてp-クレゾール、m-クレゾール等のフェノール類にホルムアルデヒド等のアルデヒド類を用いて、シュウ酸等の直縮合触媒の存在下に直縮合することにより得られた重量平均分子量1,000～30,000のノボラック樹脂を用いることができる。

【0025】また、かかるノボラック樹脂に1、2-ナフトキノンジアドスルホンルクロリド及び置換カルボニルクロリド又は置換スルホンルクロリドを反応させる場合の反応条件は適宜選定されるが、1、4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等の溶媒の存在下に5～50℃で1～5時間程度反応させる方法を採用することができる。

【0026】本発明の高分子化合物は、レジスト材料のベース樹脂として有効であり、本発明は、この高分子化合物をベース樹脂として溶剤に溶かしたレジスト材料を提供する。

【0027】溶剤としては本発明のレジスト材料に対して十分な溶解度を持ち、良好な塗膜性を与える溶媒であれば特に制限なく使用することができる。例えば、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のセロソルブ系溶媒、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコール系溶媒、酢酸ブチル、酢酸アミル、乳酸メチル、乳酸エチル、3-メトキシプロピオン酸、3-エトキシプロピオン酸エチル等のエステル系溶媒、ヘキサノール、ジアセトンアルコール等のアルコール系溶媒、シクロヘキサノン、メチルアミルケトン等のケトン系溶媒、メチルフェ

(5)

特開2000-63466

7

ニルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶媒、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等の高極性溶媒或いはこれらの混合溶媒等が挙げられる。

【0028】溶剤の使用量は、固形分（本発明のノボラック樹脂）の総量に対して重量比で1～20倍、特に1～15倍の範囲が望ましい。

【0029】更に、本発明のレジスト材料には、必要に応じて添加物として少量の染料、顔料、界面活性剤を添加してもよい。

【0030】本発明のレジスト材料を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができ、例えばシリコンウェハー等の基板上にスピンコーティング等の手法で膜厚が0.5～2.0μmとなるように塗布し、これをホットプレート上で60～150℃、1～10分間、好ましくは80～120℃、1～5分間プリベークする。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜にかざし、波長500nm以下の高エネルギー線もしくは電子線を露光量1～200mJ/cm²程度、好ましくは10～100mJ/cm²程度となるように照射した後、必要に応じてホットプレート上で60～150℃、1～5分間、好ましくは80～120℃、1～3分間ポストエクスポージャベーク（PEB）する。更に、0.1～5%、好ましくは2～3%テトラメチルアンモニウムハイドロキシド（TMAH）等のアルカリ水溶液の現像液を用い、0.1～3分間、好ましくは0.5～2分間、浸漬（dip）法、パドル（puddle）法、スプレー（spray）法等の手法により現像することにより基板上に目的のパターンが形成される。なお、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも300～500nmの光照射による微細パターンニングに最適である。また、上記範囲の上限及び下限から外れる場合は、目的*

8

*のパターンを得ることができない場合がある。

【0031】なお、本発明のレジスト材料は、主にポジ型レジスト材料として有効に使用される。

【0032】

【発明の効果】本発明の高分子化合物はレジスト材料のベース樹脂として有効であり、本発明の高分子化合物を含むレジスト材料は微細加工において均一性、高感度・高解像度でパターン形状に優れ、耐熱性、残膜性、基板との密着性、貯蔵安定性に優れたものである。

19 【0033】

【実施例】以下、合成例及び実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0034】【合成例1】攪拌機、コンデンサー、温度計を装着した3つ口フラスコにp-クレゾール64.9g（0.6mol）、m-クレゾール43.3g（0.4mol）、37重量%ホルムアルデヒド水溶液48.7g（0.52mol）及び重縮合触媒であるシュウ酸2水和物0.30g（2.40×10⁻³mol）を仕込み、フラスコをオイルバスに浸し、内温を100℃に保持し、1時間重縮合を行った。反応終了後500mlのMIBK（メチルイソブチルケトン）を加え、30分攪拌した後、水層を分離し、MIBK層に抽出された生成物を300mlの純水で5回水洗、分液し、エバポレーターにて4mmHgで150℃の減圧ストリップを行い、ノボラック樹脂A（87g）を得た。

【0035】【合成例2～5】合成例1と同様にしてノボラック樹脂B、C、D、Eを合成した。上記ノボラック樹脂A～Eを合成した際のm-クレゾール/p-クレゾールのモル比、ホルマリン/クレゾール比及び重縮合平均分子量（Mw）を表1に示す。

【0036】

【表1】

合成例	原料ノボラック	m-クレゾール/ p-クレゾール比 (モル比)	F/C (ホルマリン/ クレゾール)比 (モル比)	Mw
1	A	40/60	0.52	3,000
2	B	30/70	0.59	6,200
3	C	80/20	0.85	25,000
4	D	50/50	0.81	40,000
5	E	50/50	0.48	800

【0037】なお、Mwの測定は、東ソー社製GPCカラム（G-2000H6・2本、G-3000H6・1本、G-4000H6・1本）を用い、流量1.5ml/min、溶出溶媒THF、カラム温度40℃で行った。

【0038】【合成例6】

1、2-ナフトキノンジアジドスルホンエステル基及びフェニルアセチル基で置換されたノボラック樹脂の合成

遮光下にて、攪拌機、滴下ロート、コンデンサー、温度計を装着した3つ口フラスコに合成例1で得たノボラック樹脂A120g（1mol）、1、2-ナフトキノ

(6)

特開2000-63466

9

ジアジドスルホンクロリド13.4g (0.05mol)、フェニルアセチルクロリド46.4g (0.3mol)、アセトン400gを仕込み、1時間攪拌しながら溶解させた。フラスコを25℃に調整したウォーターバスに浸し、トリエチルアミン37.2g (0.37mol)を内温が30℃を超えないように滴下した。その後1時間熟成させ、0.1N塩酸水5.000ml中に注ぎ込んで、析出物を濾過し、更に800gのメチルイソブチルケトンに溶解させ、水洗、分液した後、40℃で減圧ストリップを行い、ノボラック樹脂Aの水酸基の水素原子を1, 2-ナフトキノンジアジドスルホンエステル基(置換率5%)及びフェニルアセチル基(置換率30%)で置換したノボラック樹脂A-1を167g得た。

【0039】【合成例7】

1, 2-ナフトキノンジアジドスルホンエステル基及びバレリル基で置換されたノボラック樹脂の合成
遮光下にて、攪拌機、滴下ロート、コンデンサー、温度計を装着した3つ口フラスコに合成例2で得たノボラック樹脂B120g (1mol)、1, 2-ナフトキノン
20 ジアジドスルホンクロリド40.3g (0.15mol)、バレリルクロリド18.1g (0.15mol)、アセトン400gを仕込み、1時間攪拌しながら溶解させた。フラスコを25℃に調整したウォーターバスに浸し、トリエチルアミン31.9g (0.32mol)を内温が30℃を超えないように滴下した。その後1時間熟成させ、0.1N塩酸水5.000ml中に注ぎ込んで、析出物を濾過し、更に800gのメチルイソブチルケトンに溶解させ、水洗、分液した後、40℃で減圧ストリップを行い、ノボラック樹脂Bの水酸基の水素原子を1, 2-ナフトキノンジアジドスルホンエステル基(置換率15%)及びバレリル基(置換率15%)で置換したノボラック樹脂B-1を167g得た。

【0040】【合成例8】

1, 2-ナフトキノンジアジドスルホンエステル基及びアセチル基で置換されたノボラック樹脂の合成
遮光下にて、攪拌機、滴下ロート、コンデンサー、温度計を装着した3つ口フラスコに合成例3で得たノボラック樹脂C120g (1mol)、1, 2-ナフトキノン
40 ジアジドスルホンクロリド67.2g (0.25mol)、アセチルクロリド3.9g (0.05mol)、アセトン400gを仕込み、1時間攪拌しながら溶解させた。フラスコを25℃に調整したウォーターバスに浸し、トリエチルアミン31.9g (0.32mol)を内温が30℃を超えないように滴下した。その後1時間熟成させ、0.1N塩酸水5.000ml中に注ぎ込んで、析出物を濾過し、更に800gのメチルイソブチルケトンに溶解させ、水洗、分液した後、40℃で減圧ストリップを行い、ノボラック樹脂Cの水酸基の水素原子を1, 2-ナフトキノンジアジドスルホンエステル基

10

(置換率25%)及びアセチル基(置換率5%)で置換したノボラック樹脂C-1を180g得た。

【0041】【合成例9】

1, 2-ナフトキノンジアジドスルホンエステル基及びベンゾイル基で置換されたノボラック樹脂の合成
遮光下にて、攪拌機、滴下ロート、コンデンサー、温度計を装着した3つ口フラスコに合成例2で得たノボラック樹脂B120g (1mol)、1, 2-ナフトキノン
ジアジドスルホンクロリド21.5g (0.08mol)、ベンゾイルクロリド7.0g (0.05mol)、アセトン400gを仕込み、1時間攪拌しながら溶解させた。フラスコを25℃に調整したウォーターバスに浸し、トリエチルアミン13.8g (0.14mol)を内温が30℃を超えないように滴下した。その後1時間熟成させ、0.1N塩酸水5.000ml中に注ぎ込んで、析出物を濾過し、更に800gのメチルイソブチルケトンに溶解させ、水洗、分液した後、40℃で減圧ストリップを行い、ノボラック樹脂Bの水酸基の水素原子を1, 2-ナフトキノンジアジドスルホンエステル基(置換率8%)及びベンゾイル基(置換率5%)で置換したノボラック樹脂B-2を143g得た。

【0042】【合成例10】

1, 2-ナフトキノンジアジドスルホンエステル基及びp-トルエンスルホン基で置換されたノボラック樹脂の合成
遮光下にて、攪拌機、滴下ロート、コンデンサー、温度計を装着した3つ口フラスコに合成例1で得たノボラック樹脂A120g (1mol)、1, 2-ナフトキノン
30 ジアジドスルホンクロリド26.9g (0.10mol)、p-トルエンスルホンクロリド19.1g (0.10mol)、アセトン400gを仕込み、1時間攪拌しながら溶解させた。フラスコを25℃に調整したウォーターバスに浸し、トリエチルアミン21.2g (0.21mol)を内温が30℃を超えないように滴下した。その後1時間熟成させ、0.1N塩酸水5.000ml中に注ぎ込んで、析出物を濾過し、更に800gのメチルイソブチルケトンに溶解させ、水洗、分液した後、40℃で減圧ストリップを行い、ノボラック樹脂Aの水酸基の水素原子を1, 2-ナフトキノンジアジドスルホンエステル基(置換率10%)及びp-トルエンスルホン基(置換率10%)で置換したノボラック樹脂A-2を158g得た。

【0043】【合成例11】-比較例1

1, 2-ナフトキノンジアジドスルホンエステル基及びアセチル基で置換されたノボラック樹脂の合成
遮光下にて、攪拌機、滴下ロート、コンデンサー、温度計を装着した3つ口フラスコに合成例4で得たノボラック樹脂D120g (1mol)、1, 2-ナフトキノン
50 ジアジドスルホンクロリド26.9g (0.1mol)、アセチルクロリド1.6g (0.02mol)、

(7)

特開2000-63466

11

アセトン400gを仕込み、1時間攪拌しながら溶解させた。フラスコを25℃に調整したウォーターバスに浸し、トリエチルアミン12.7g(0.13mol)を内温が30℃を超えないように滴下した。その後1時間熟成させ、0.1N塩酸水5.000ml中に注ぎ込んで、析出物を濾過し、更に800gのメチルイソブチルケトンに溶解させ、水洗、分液した後、40℃で減圧ストリップを行い、ノボラック樹脂Dの水酸基の水素原子を1,2-ナフトキノンジアルドスルホンルエステル基(置換率10%)及びアセチル基(置換率2%)で置換したノボラック樹脂D-1を144g得た。

【0044】[合成例12]-比較例2

1,2-ナフトキノンジアルドスルホンルエステル基及びフェニルアセチル基で置換されたノボラック樹脂の合成

遮光下にて、攪拌機、滴下ロート、コンデンサー、温度計を装着した3つ口フラスコに合成例5で得たノボラック樹脂E120g(1mol)、1,2-ナフトキノンジアルドスルホンルクロリド53.7g(0.2mol)、フェニルアセチルクロリド92.8g(0.6mol)、アセトン400gを仕込み、1時間攪拌しながら溶解させた。フラスコを25℃に調整したウォーターバスに浸し、トリエチルアミン85.0g(0.84mol)を内温が30℃を超えないように滴下した。その後1時間熟成させ、0.1N塩酸水5.000ml中に注ぎ込んで、析出物を濾過し、更に800gのメチルイソブチルケトンに溶解させ、水洗、分液した後、40℃で減圧ストリップを行い、ノボラック樹脂Eの水酸基の*

12

*水素原子を1,2-ナフトキノンジアルドスルホンルエステル基(置換率20%)及びフェニルアセチル基(置換率60%)で置換したノボラック樹脂E-1を237g得た。

【0045】[合成例13]-比較例3

1,2-ナフトキノンジアルドスルホンルエステル基のみで置換されたノボラック樹脂の合成

遮光下にて、攪拌機、滴下ロート、コンデンサー、温度計を装着した3つ口フラスコに合成例3で得たノボラック樹脂C120g(1mol)、1,2-ナフトキノンジアルドスルホンルクロリド26.9g(0.1mol)、アセトン400gを仕込み、1時間攪拌しながら溶解させた。フラスコを25℃に調整したウォーターバスに浸し、トリエチルアミン10.6g(0.11mol)を内温が30℃を超えないように滴下した。その後1時間熟成させ、0.1N塩酸水5.000ml中に注ぎ込んで、析出物を濾過し、更に800gのメチルイソブチルケトンに溶解させ、水洗、分液した後、40℃で減圧ストリップを行い、ノボラック樹脂Cの水酸基の水素原子を1,2-ナフトキノンジアルドスルホンルエステル基(置換率10%)で置換したノボラック樹脂C-2を143g得た。

【0046】[合成例6]~[合成例13]の1,2-ナフトキノンジアルドスルホンルエステル(NQD)基及び置換カルボニル(SC)基で置換されたノボラック樹脂を合成した結果を表2に示す

【0047】

【表2】

合成例	生成物 (ノボラック樹脂)	原料ノボラック	NQD置換率 (mol %)	SC置換率 (mol %)
6	A-1	A	5	20
7	B-1	B	15	15
8	C-1	C	25	5
9	B-2	B	8	6
10	A-2	A	10	10
11	D-1	D	10	2
12	B-1	B	20	60
13	C-2	C	10	0

【0048】[実施例1]ノボラック樹脂A-1の50gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート100g、界面活性剤FC-430(商品名、住友スリーエム社製)0.125gに溶解させた後、0.2μmの孔径のメンブレンフィルターにて濾過し、本発明の材料の溶液を調製した。

【0049】次に、これを6インチベアシリコンウェハ

上にスピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で100℃/120秒にてプリベークし、厚さ3.0μmのレジスト膜を形成し、i線ステッパー(ニコン製NSR-1755i7, NA=0.5)を用いて露光し、現像、純水リンスした後、パターンの評価を行った。なお、パターン評価は日立製SEMにて10μmライン&スペースを観察し、パターン側壁の垂直性、スペース部

(8)

特開2000-63466

13

14

分のレジスト残査(スカム)の有無で解像性を判断した。また、1.5 μ mライン&スペースを観察してパターンの流れの有無で基板に対する密着性を判断した。

【0050】[実施例2～5、比較例1～3]実施例1と同様にして、上記合成例6～13のノボラック樹脂を用いてパターン側壁の垂直性、スペース部分のレジスト*

*残査(スカム)の有無で解像性、1.5 μ mライン&スペースを観察してパターンの流れの有無で基板に対する密着性を評価した。この結果を表3に示す。

【0051】

【表3】

	生成物 (ノボラック樹脂)	パターン側壁の垂直性、 解像性	基板との密着性
実施例1	A-1	垂直でスカム無し	パターン流れ無し
実施例2	B-1	垂直でスカム無し	パターン流れ無し
実施例3	C-1	垂直でスカム無し	パターン流れ無し
実施例4	B-2	垂直でスカム無し	パターン流れ無し
実施例5	A-2	垂直でスカム無し	パターン流れ無し
比較例1	D-1	パターン上でスカム有り	パターン流れ無し
比較例2	E-1	パターンの膜厚が不均一	パターン流れ有り
比較例3	C-2	垂直でスカム無し	部分的にパターン流れ有り

【手続補正書】

【提出日】平成11年8月18日(1999.8.18)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正内容】

【0045】[合成例13]～比較例3

1、2-ナフトキノンジアジドスルホンエスチル基のみで置換されたノボラック樹脂の合成

遮光下にて、攪拌機、滴下ロート、コンデンサー、温度計を装着した3つ口フラスコに合成例3で得たノボラック樹脂C 120g (1mol)、1、2-ナフトキノンジアジドスルホンクロリド 26.9g (0.1mol)、アセトン 400g を仕込み、1時間攪拌しながら溶解させた。フラスコを25℃に調整したウォーターバスに浸し、トリエチルアミン 10.6g (0.11mol) ※

※1)を内温が30℃を超えないように滴下した。その後1時間熟成させ、0.1N塩酸水 5、000ml 中に注ぎ込んで、析出物を濾過し、更に800gのメチルイソブチルケトンに溶解させ、水洗、分液した後、40℃で減圧ストリップを行い、ノボラック樹脂Cの水酸基の水素原子を1、2-ナフトキノンジアジドスルホンエスチル基(置換率10%)で置換したノボラック樹脂C-2を143g得た。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更

【補正内容】

【0046】[合成例6]～[合成例13]の1、2-ナフトキノンジアジドスルホンエスチル(NQD)基及び置換カルボニル又はスルホン基(SC)基で置換されたノボラック樹脂を合成した結果を表2に示す。

フロントページの続き

(72)発明者 岡崎 智

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA10 AA14 AC01
AC06 AD03 BE02 BG00 BJ04
CB29 CB41 CB55 EA10 FA01
4J033 CA02 CA12 CA32 CA44 CA46
CC08 HA02 HA12 HB10